

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-161758

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

D21H 13/14

// H01M 10/28

(21)Application number : 07-338057

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : TSUCHIDA MINORU
YAMAGUCHI HIROTAKA
SUZUKI TOSHIAKI

(54) SEPARATOR FOR BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To exhibit excellent battery characteristics which are excellent in heat-alkali resistance and have high electrolyte holding capacity and can endure even long-term use and have high capacity.

SOLUTION: In a sheet containing at least polyolefine synthetic pulp and microporous fiber, it is used in the whole fiber components to form the sheet in a range that the polyolefine synthetic pulp is 30 to 95wt.% and the microporous fiber is 4 to 45wt.%. After raw material fiber composed of this blending is combed in a wet system, mutual fibers are joined together by thermal fusion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-161758

(43)公開日 平成9年(1997)6月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 2/16			H 01 M 2/16	P
D 21 H 13/14			10/28	Z
// H 01 M 10/28			D 21 H 5/20	B

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

(21)出願番号	特願平7-338057	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成7年(1995)11月30日	(72)発明者	土田 実 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72)発明者	山口 大隆 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72)発明者	鈴木 利昭 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内

(54)【発明の名称】 電池用セパレータおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、耐熱アルカリ性に優れ、高い電解液保持能を有し、長期間の使用にも耐え、しかも高容量である優れた電池特性を発揮することのできる電池用セパレータを提供するものである。

【構成】 ポリオレフィン系合成バルブと微細孔繊維を少なくとも含有するシートであり、該シートを形成する全繊維成分中に前記ポリオレフィン系合成バルブが30～95重量%、微細孔繊維が5～45重量%の範囲で用いられていることを特徴とする電池用セパレータであり、上記配合からなる原料繊維を湿式抄造した後、熱融着により繊維相互間を接合することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系合成バルブと微細孔繊維を少なくとも含有するシートであり、該シートを形成する全繊維成分中に前記ポリオレフィン系合成バルブが30～95重量%、微細孔繊維が5～45重量%の範囲で用いられていることを特徴とする電池用セバレータ。

【請求項2】 前記微細孔繊維がポリオレフィン樹脂からなり、その空隙率が20～70%である請求項1に記載の電池用セバレータ。

【請求項3】 ポリオレフィン系合成バルブを全繊維成分中30～95重量%および微細孔繊維を全繊維成分中5～45重量%の割合で少なくとも含有する繊維成分を水中に分散させてスラリーを形成し、これを湿式抄造法によりシート化し、加熱処理して交絡した繊維相互の間を接合することを特徴とする電池用セバレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電池用セバレータに関し、特に、ニッケルーカドミウム、ニッケルー水素電池等のアルカリ二次電池用のセバレータおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のアルカリ二次電池用のセバレータとしては、ナイロン等のポリアミド繊維やポリエチレン等のポリオレフィン繊維からなる乾式法の不織布が用いられてきた。しかし、ナイロン等のポリアミド繊維を用いたセバレータは、充電時に発生する酸素ガスにより酸化劣化するという問題があり、更に、電池内の温度は、充放電により80℃付近まで上昇するので、ナイロン等のポリアミド繊維がアルカリ性電解液と反応し劣化するため強度が大きく低下する、つまり、耐熱アルカリ性に劣るという問題を有している。

【0003】 また、ポリエチレン等のポリオレフィン系繊維を用いたセバレータは、耐薬品性を有し、耐熱アルカリ性に優れているが、親水性が低いため、電解液との親和性や保液性に劣り、更に、充電時に発生するガスの透過性が悪く、密閉型電池では、充電時に電池の内圧が上がり破裂する危険があるという問題がある。このようなポリオレフィン繊維を用いたセバレータの欠点を改良するために、界面活性剤を含浸させたり、親水性のエチレンビニルアルコール共重合体を鞘成分とし、ポリオレフィンを芯成分とする複合繊維をセバレータに用いることが行われている。しかし、界面活性剤を含浸したセバレータは、使用中に界面活性剤が繊維表面から脱離し、親水性が失われるため、セバレータの電解液保持能が大きく低下する。また、エチレンビニルアルコール共重合体は、アルカリ性電解液と反応し、強度劣化やその分解生成物が電池特性を劣化させるという問題点がある。

【0004】 一方、近年においては、電池の高容量化に

対応するため、セバレータの厚みを薄くすることが要求され、これに伴い、地合が均一で、高い電解液保持能を有するセバレータが望まれている。しかし、上記の如き合成繊維を用いて乾式法でセバレータの厚みを薄くすると、地合不良等の問題が生じセバレータを得ることが困難である。これに対して湿式抄造法は、地合が良好で、厚さの薄い紙状シートを得るのに適した方法であるが、原料繊維に、従来技術としてセバレータに多く用いられる合成高分子のステープルファイバーを主体繊維として用いた場合、抄造工程における湿紙の強度不足等のため、セバレータを得ることが困難である。また、特開昭53-98401にはポリオレフィン系合成バルブとポリオレフィン系合成繊維を混合し、湿式抄造法で電池セバレータを得ることが開示されているが、この方法で得られるセバレータは、耐熱アルカリ性に優れるものの、電解液に対する親和性が低いという問題があり、セバレータの厚みが薄くなるのに従って、十分な量の電解液を保持できなくなる。更に、界面活性剤含浸等による親電解液化処理を行っても、長期間使用していると、前記のように界面活性剤が脱離し、電解液保持能が低下し、電池特性が劣化するという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の如き問題を解決するもので、耐熱アルカリ性に優れ、高い電解液保持能を有し、長期間の使用にも耐え、しかも高容量である優れた電池特性を発揮することのできる電池用セバレータを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリオレフィン系合成バルブと微細孔繊維を少なくとも含有するシートであり、該シートを形成する全繊維成分中に前記ポリオレフィン系合成バルブが30～95重量%、微細孔繊維が5～45重量%の範囲で用いられていることを特徴とする電池用セバレータであり、該電池用セバレータの製造方法、すなわち、ポリオレフィン系合成バルブを全繊維成分中30～95重量%および微細孔繊維を全繊維成分中5～45重量%の割合で少なくとも含有する繊維成分を水中に分散させてスラリーを形成し、これを湿式抄造法によりシート化し、加熱処理して交絡した繊維相互の間を接合することを特徴とする電池用セバレータの製造方法である。

【0007】

【0007】 本発明の電池用セバレータを構成する、ポリオレフィン系合成バルブは、ポリエチレンあるいはポリプロピレンからなる。その形態は、叩解した木材バルブと類似であり、单繊維が枝分かれ、フィブリル化している。本発明においてポリオレフィン系合成バルブの配合率は、全繊維成分中に30～95重量%含有されていることが必要である。配合率が30%未満では、湿紙強度が弱く、シート化が困難なため、シートの厚みを薄くすることができない。また、湿紙を乾燥させるドライヤ

ーパートが多筒式ドライヤーの場合には、配合率50重量%以上が特に好ましい。本発明のポリオレフィン系合成バルブの平均纖維長は、0.5~3mm、濾水度(TAPPIT 221により測定)は6秒/g以下が好ましい。ポリオレフィン系合成バルブの平均纖維長が0.5mm未満の場合は、抄造時に纖維がワイヤーを通過するため、歩留まりが悪くなり、また、湿紙強度も弱くなり、平均纖維長が3mmを越えて大きい場合は、纖維の分散性が低下し、地合不良を生じるおそれがある。また、濾水度が6秒/gを越えて大きいと、抄造時に湿紙の水分量が多くなるので乾燥等に時間がかかり生産性が低下する。なお、本発明の電池用セパレータに、1種あるいは、特性の異なる2種以上のポリオレフィン系合成バルブを混合して用いることができる。

【0008】次に、本発明を構成する微細孔纖維は、ポリオレフィン纖維、ポリエステル纖維、ナイロン纖維、炭素纖維等が使用され、中でもポリオレフィン系合成バルブとの混合性、耐薬品性(特に耐アルカリ性)等からポリオレフィン纖維が好ましく、ポリエチレン又はポリプロピレン纖維が好適である。かかる微細孔纖維とは、纖維表面に多数の微細孔や細溝が形成されている形態を有する纖維であって、例えば紡糸時に発泡剤を添加することにより纖維表面層を発泡させたり、異種ポリマーとのブレンドポリマーを紡糸して微細な海島構造とし相分離法により異種ポリマー成分を除去する等の方法により得られるものである。

【0009】上記の纖維における表面の微細な細孔の形成状態は、その尺度として該纖維の空隙率が20~70%の範囲にあるものが好ましい。ここで、空隙率が20%未満では良好な電解液保持能が達成されにくくなり、逆に70%を越えると纖維の紡糸性が悪く、均一で良好な纖維が得られにくい。また、該纖維の纖維長は2~10mm程度、太さ0.5~5デニール程度のものが抄造上好ましい。なお、本発明でいう空隙率は下記式により求められるものである。

【数1】

$$\text{空隙率} = \frac{A - B}{A} \times 100 \text{ (%)}$$

但し、A: 直径から計算した纖度(デニール)

B: 重量纖度(デニール)

【0010】本発明に用いられる上記の如き微細孔纖維の配合率は、全纖維成分中5~45重量%であることが必要である。かかる纖維は、表面積が大きいため、電解液保持能等に優れるという利点があるが、該纖維単独でシート化するのは困難である。つまり、纖維の配合率が5重量%未満では良好な電解液保持能を得ることができず、逆に45重量%を越えると上記のように抄造性が低下するため、得られたシートの地合や機械的強度が劣り目的の用途に用いることはできない。

【0011】本発明の電池用セパレータの製造方法で

う湿式抄造法は、原料纖維であるポリオレフィン系合成バルブの規定量と微細孔纖維の規定量を、水中で攪拌、混合離解し、好ましくは固形分濃度が0.5%以下になるよう濃度調整した分散液を、長網式、傾斜式あるいは円網式等のワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水してシート化し、その後、ヤンキードライヤーや多筒式ドライヤー等の乾燥パートで乾燥してシートを得る方法である。

【0012】本発明の電池用セパレータを構成するシートには、必要によりPVA纖維やポリオレフィン系の複合纖維等の湿式抄造に使用可能なその他の纖維を補助纖維として使用することも可能である。但し、その他の纖維を配合する場合、その使用量はかかる纖維の特性に応じて本発明の目的、効果を阻害しない範囲、すなわち優れた電解液の保持能や耐アルカリ性等が損われない範囲で使用することが必要である。また、上記の如き湿式抄造法における湿式抄造装置の種類や構成は特に限定されるものではなく、更に、湿式抄造時に用いられる各種の添加剤等を必要に応じて用いることも可能である。

【0013】本発明の湿式抄造法により得られるシートは、乾式法に比べて厚みが薄く、地合が良好で細孔径の分布が均一なシートが得られるため、ガス透過性が良好で電池の容量を大きくする事ができ、また、大きな電解液保持能を有し、長期間使用しても、電解液保持能が低下しない等の優れた特性を発揮することができる。更に、本発明の製造方法は上記の湿式抄造法により得られるシートを構成する微細孔纖維および/またはポリオレフィン系合成バルブを加熱処理して熱融着させシート全体の強度を大幅に向上させることが必要である。この様な加熱処理は、例えば抄造装置のドライヤーでの乾燥と同時に加熱温度を利用して加熱処理する方法や、一旦抄造装置のドライヤーで乾燥したシートを作製した後、該シートに対して熱カレンダー等の加熱装置を用いて処理する方法を用いて行なうことができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

往復回転式アジャターを有する分散装置に、水10リットルを入れ、この中に三井石油化学工業社製ポリエチレン合成バルブ(商品名SWP-E620、平均纖維長1.3mm)70重量%と宇部日東化成社製ポリエチレン微細孔纖維(空隙率40%、纖維長5mm、太さ1デニール)30重量%からなる原料纖維50gを投入して10分間混合離解分散した。なお、分散途中で界面活性剤(DPM-20;丸菱油化工業社製)を対原料0.3重量%添加し、分散終了後、合成粘剤(ポリエチレンオキサイド;商品名アルコックス;製鐵化学工業社製)を対原料1重量%添加し、抄造原料を調整した。該抄造原料を用いてTAPPITに規定する標準手漉装置を用いてウ

5
エットシートを作製した。その後プレス脱水を行い、1
25°Cに加熱調整したヤンキー式ドライヤーを用いて乾
燥かつ加熱処理して厚さ約100μmの本発明の電池用
セバレータに用いるシートを得た。

*【0015】実施例2

実施例1において原料繊維として下記配合からなるもの
を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の電池用
セバレータに用いるシートを得た。

- ・三井石油化学工業社製ポリエチレン合成バルブ
(商品名SWP E 620) 50重量%
- ・三井石油化学工業社製ポリエチレン合成バルブ
(商品名SWP E 410, 平均繊維長0.9mm) 20重量%
- ・宇部日東化成社製ポリプロピレン微細孔繊維
(空隙率20%, 繊維長5mm, 太さ1.5デニール) 30重量%

【0016】比較例1

実施例1において原料繊維として下記配合からなるもの※
を得た。

※を用いた以外は、実施例1と同様にして比較用のシート

- ・三井石油化学工業社製ポリエチレン合成バルブ
(商品名SWP E 620) 70重量%
- ・ダイワボウ社製ポリプロピレン繊維(商品名PZ, 空隙率0%) 30重量%

【0017】比較例2

実施例1において原料繊維として下記配合からなるもの★
を得た。

★を用いた以外は、実施例1と同様にして比較用のシート

- ・三井石油化学工業社製ポリエチレン合成バルブ
(商品名SWP E 620) 20重量%
- ・宇部日東化成社製ポリエチレン微細孔繊維
(空隙率40%, 繊維長5mm, 太さ1デニール) 50重量%
- ・ダイワボウ社製ポリプロピレン繊維(商品名PZ) 30重量%

【0018】比較例3

日本バイリーン社製ポリオレフィンシート(商品名FT
210)をそのまま比較用のシートとした。上記の実施
例1~2および比較例1~3のシートについて厚さ、引☆

☆張強さ、地合および電解液保持能(保液率)について評
価した結果は表1の通りである。

【0019】

【表1】

表1. 評価結果

試料	厚さ (μm)	引張強さ (kg/15mm)	地合	保液率 (%)
実施例1	100	3.0	○	420
実施例2	100	2.4	◎	360
比較例1	100	2.9	○	200
比較例2	抄造性不良でシート化不可			
比較例3	90	1.5	△	190

【0020】なお、上記の評価方法は下記の通りである。

- (a) 引張強さ: JIS P8113に準じた。
- (b) 地合: 目視による。
- (c) 電解液保持能(保液率): 水分平衡状態の試料片
(質量W0)を30重量%の水酸化カリウム水溶液中に
室温で浸漬し、アルカリ水溶液を十分吸収させた後、液
中から引き上げて10分後の質量(W1)を測定し、次
式によって算出する。

【数2】

$$\text{保液率} = \frac{W1 - W0}{W0} \times 100 (\%)$$

【0021】上記の結果から明らかなように、本発明の

シートは厚さが薄くても良好な地合を形成し、優れた保
液性を有することが認められた。一方、比較例1および
40 3のシートは保液性が不十分であり、しかも比較例3の
シートは地合も悪く問題を有するものであった。なお、
比較例2はバルブの配合割合が少なく、微細孔繊維の配
合量が多いため湿紙強度が十分得られず、抄造性不良と
なりシートが得られなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の電池用セバレータは、厚さが薄
くて地合が良好であり、優れた保液性を有するシートで
あるため、アルカリ二次電池用のセバレータとして寿命
特性、高容量等の優れた電池特性を達成することのでき
るものである。